

(3)

M298-DE



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 64 314 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 B 1/22**  
H 01 G 4/008  
H 05 K 1/09

⑳ Aktenzeichen: 101 64 314.4  
㉔ Anmeldetag: 28. 12. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 8. 8. 2002

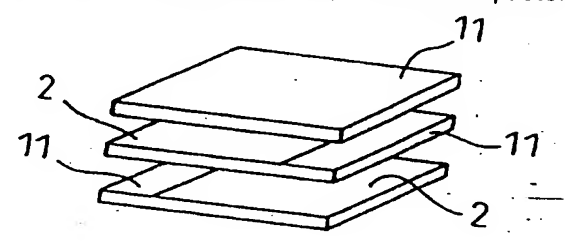
DE 101 64 314 A 1

<p>③① Unionspriorität: 00-400208 28. 12. 2000 JP 01-358312 22. 11. 2001 JP</p> <p>㉗ Anmelder: Denso Corp., Kariya, Aichi, JP</p> <p>㉘ Vertreter: Tiedtke, Bühling, Kinne &amp; Partner GbR, 80336 München</p>	<p>㉚ Erfinder: Shindo, Hitoshi, Nishio, Aichi, JP; Sumiya, Atsuhiko, Nishio, Aichi, JP; Yasuda, Eturo, Nishio, Aichi, JP; Yamamoto, Takashi, Kariya, Aichi, JP; Nagaya, Toshiatsu, Kariya, Aichi, JP</p>
---	--

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Herstellungsverfahren für eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise und ein Elektrodenpastenmaterial

⑤⑤ Diese Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, ohne von Ablösung einer Elektroden-schicht und einer keramischen Schicht und frei von Fehlstellen sowohl in der Elektroden-schicht als auch in der keramischen Schicht, und ein Elektrodenpastenmaterial zur Verfügung. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein Elektrodenpastenmaterial zum Aufbau von Elektroden-schichten einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, hergestellt durch wenigstens die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten 11, welche ein Bleielement als Elementarbestandteil enthalten, und von Elektroden-schichten 2 und Entfetten und Backen des Laminats, wobei das Elektrodenpastenmaterial CuO als einen Hauptbestandteil eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches wenigstens aus einer Sorte der die keramische Schicht 11 bildenden Hauptbestandteile besteht, enthält.



DE 101 64 314 A 1

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

## 1. Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, wie etwa einen Kondensator in Schichtbauweise, ein piezoelektrisches Stellglied in Schichtbauweise usw., und ein Elektrodenpastenmaterial zur Bildung von Elektroden-schichten in der dielektrischen Vorrichtung.

10

## 2. Beschreibung des zugehörigen Standes der Technik

[0002] Dielektrische Vorrichtungen in Schichtbauweise, hergestellt durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten mit verschiedenen dielektrischen Eigenschaften und von Elektroden-schichten, wurden in der Vergangenheit vielfältig verwendet. Bekannte Elektrodenmaterialien zur Herstellung dieser Elektroden-schichten schließen Pt, Pd, Ag, Ni, Cu, ihre Mischungen und ihre Legierungen ein.

[0003] Die Probleme, die bei der Herstellung der Elektroden auftreten, sind von Elektrodenmaterial zu Elektrodenmaterial verschieden. Silber (Ag) hat z. B. eine hohe elektrische Leitfähigkeit und ist relativ wirtschaftlich. Jedoch hat Ag einen niedrigen Schmelzpunkt von 980°C und neigt zu Migration und weist daher eine geringe Verlässlichkeit auf.

[0004] Im Gegensatz dazu ist Palladium (Pd) teuer, hat aber einen hohen Schmelzpunkt. Pd wurde daher in der Form eines Ag-Pd-Metallmaterials verwendet, um die Migration zu unterdrücken, und um den Schmelzpunkt des Elektrodenmaterials zu erhöhen (mit Bezugnahme auf die ungeprüfte Japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-304043).

[0005] Die Zugabe von Pd kann die Migration unterdrücken, aber die Verbindung zwischen dem Elektrodenmaterial und einem keramischen Material ist nicht ausreichend. Verschiedene Maßnahmen wurden ergriffen, wie in den ungeprüften Japanischen Patentveröffentlichungen (Kokai) Nr. 5-304043 und 8-255509 beschrieben, um mit diesem Problem fertig zu werden.

[0006] Nickel (Ni) weist solche Probleme wie das Auftreten von Rissbildung und Verformung und so genanntes "islanding" der Elektrode aufgrund des Überhitzens der Elektrode (schnelles Sintern von Ni bei einer Temperatur über 1.000°C) auf. Um mit den Problemen fertig zu werden, schlägt die ungeprüfte Japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-55077 vor, Ni und NiO zu mischen, und die ungeprüfte Japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 6-290985 schlägt vor, ein Oxid eines Seltenerdelements hinzuzufügen.

[0007] Von den Technologien des Standes der Technik zielt die Ag verwendende Technologie darauf ab, die Probleme zu lösen, die vom Ag herrühren, und die Ni verwendende Technologie des Standes der Technik, zielt darauf ab, das Problem der Überhitzung des Ni zu lösen, das dem Ni eigen ist. Jedoch sind diese Technologien zur Herstellung der Elektrode aufgrund der teuren Zusatzstoffe und der Bearbeitungskosten teuer. Solange diese Materialien verwendet werden, wird es schwierig sein, die Herstellungskosten der vielfältig verwendeten, dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zu senken. Ferner können Technologien in den Fällen von Ag und Ni nicht einfach auf Cu angewendet werden.

[0008] Auf der anderen Seite könnte Kupfer (Cu) ein vielversprechendes Material unter den Nichtedelmetallen, als ein wirtschaftliches Elektrodenmaterial sein. Im Zusammenhang mit Cu-haltigem Pastenmaterial oder Elektroden ist eine Technologie bekannt, welche das Auftreten von Rissbildung, welche aus der Oxidationsausdehnung von Cu resultiert, durch Mischen von Cu und Cu<sub>2</sub>O in einem geeigneten Verhältnis (ungeprüfte Japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-283274) unterdrückt. Ferner ist ebenfalls ein Verfahren bekannt, welches einen Komplex durch Verwendung einer organischen Phosphorverbindung eines Metallions (Cu) bildet und den Komplex backt, um das Sintern der Keramik zu unterstützen und die Filmstärke gleichmäßig zu erzeugen (ungeprüfte Japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-242724), und ferner ein Verfahren, welches das Auftreten von Verziehen und Rissbildung der Vorrichtung durch Begrenzen des Cu-Gehaltes auf 40 bis 70 Masse-% zur Verringerung der Beschichtungsstärke (ungeprüfte Japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-234414) unterdrückt.

[0009] Noch eine weitere bekannte Technologie verwendet ein Pastenmaterial, welches 40 bis 60 Masse-% Cu-Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,5 bis 2 µm und einer Partikelgrößenverteilung von 0,3 bis 4 µm enthält, wobei das Pastenmaterial zu einer Filmstärke von 1 bis 3 µm gebacken wird, um so (1) das Auftreten von Fehlstellen zwischen der Vorrichtung und der Elektrode sowie innerhalb der Elektrode zu unterdrücken, (2) das Auftreten des Bruchs der Elektrode aufgrund des Verziehens von inneren und äußeren Elektroden zu unterdrücken, (3) eine Verformung eines keramischen Bestandteiles selbst zu verhindern und (4) einen Unterkontakt zwischen der inneren Elektrode und der äußeren Elektrode zu verhindern (ungeprüfte Japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-190375). Auf diese Weise sind die Verfahren und Ziele der Verwendung von Cu-Elektroden sehr verschiedenartig.

[0010] Als ein Beispiel, welches sich auf eine Cu-Elektrode oder ein Cu-Typ-Pastenmaterial bezieht, beschreibt die ungeprüfte Japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-275263 die Zugabe von wenigstens einer Sorte des Hauptbestandteils der keramischen Schicht oder eines Materials mit im Wesentlichen der gleichen Zusammensetzung wie die keramische Schicht (im Folgenden als die "Basis" der keramischen Schicht oder das "zusammenwirkende Material" bezeichnet). Das in dieser zum Stand der Technik gehörende Veröffentlichung beschriebene zusammenwirkende Material benötigt eine spezifische Behandlung der Zugabe von anorganischem Pulver, wobei dessen Oberfläche mit einem Metall der gleichen Art wie das Metallpulver der Elektrode beschichtet ist. Das Ziel dieser Technologie ist es, das Sintern des Metalls zu inhibieren, um so die Diskontinuität der Elektrode zu verhindern und den Widerstand zu erhöhen. Um das grundlegende Problem zu lösen, dass das Sintern von Cu schneller voranschreitet als das Sintern des keramischen Materials, versucht diese Veröffentlichung das Sintern durch Verhinderung des Sinterns des Metalls zu verlangsamen, um so eine Diskontinuität der Elektrode zu vermeiden.

[0011] Ein weiteres Beispiel für die Zugabe des zusammenwirkenden Materials der keramischen Schicht ist in der Japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 64-89311 beschrieben. Diese Technologie bezieht sich auf

eine interne Elektrodenpaste für einen geschichteten keramischen Körper, und beschreibt die Zugabe der gleichen Verbindung wie das keramische Material des keramischen Körpers. Jedoch ist die Zusammensetzung des Elektrodenpastenmaterials nicht aus  $\text{CuO}$ , wie in der vorliegenden Erfindung verwendet und wie später beschrieben, sondern ist aus  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

[0012] In dem Fall des Pastenmaterials, welches aus  $\text{CuO}$  besteht, tritt eine große Volumenabnahme auf, wenn  $\text{CuO}$  zu metallischem Kupfer reduziert wird, mit dem Ergebnis des Auftretens von Rissen in dem gesinterten Körper und von Abblättern aufgrund des Auftretens von Fehlstellen zwischen der keramischen Schicht und der Elektroden-schicht. Um dieses Problem zu lösen, beschreibt die Veröffentlichung  $\text{Cu}_2\text{O}$  als einen Ersatzstoff. Das zusammenwirkende Material der keramischen Schicht wird genutzt, um das Bindungsvermögen zwischen der inneren Elektroden-schicht und der keramischen Schicht zu verbessern. Mit anderen Worten löst diese Veröffentlichung das Problem des Schrumpfens des Kupferoxids in dem Elektrodenpastenmaterial durch Verwendung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{CuO}$ , und nutzt das zusammenwirkende Material der keramischen Schicht, um das Bindungsvermögen zwischen der keramischen Schicht und der Elektroden-schicht zu verbessern.

[0013] Ein weiteres Beispiel, welches das zusammenwirkende Material der keramischen Schicht verwendet, ist in der Japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 2-22806 beschrieben, die sich auf einen geschichteten keramischen Kondensator bezieht.

[0014] Auch in dem Fall dieses geschichteten keramischen Kondensators beschreibt die Veröffentlichung, dass das zusammenwirkende Material Beständigkeit gegenüber Abblättern verleiht. Die Beispiele dieser Veröffentlichung verwenden eine Kupferpaste (Metallpaste), aber verwenden nicht  $\text{CuO}$ . Die Veröffentlichung stellt nicht die technische Bedeutung der Zugabe des zusammenwirkenden Materials der keramischen Schicht dar.

[0015] Die Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise ist nicht einfach, wenn die in der vorher beschriebenen Patentoffenlegungsschrift beschriebene Kupfer-(Metall-)Paste verwendet wird.

[0016] Das Herstellungsverfahren zur Herstellung des Laminats durch Aufbringen des Pastenmaterials schließt ein (1) Entfetten, (2) Metallisieren, d. h. einen Reduktionsschritt des Elektrodenmaterials von  $\text{CuO}$  zu  $\text{Cu}$ , wenn das Laminat unter Verwendung eines  $\text{CuO}$ -Pastenmaterials hergestellt wird, und (3) Backen.

[0017] Wenn die Kupfer-(Metall-)Paste als das Elektrodenpastenmaterial zur Herstellung des Laminats verwendet wird, muss das Entfetten in einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt werden, um ein aus der Oxidation des Kupfers (einschließlich Ausdehnung) resultierendes Ablösen zu verhindern. Entfetten ist der Schritt des Auflöses und Entfernens eines Bindemittels und Ähnlichem, und wenn es chemisch ausgedrückt wird, ist es die Oxidation von Kohlenstoff und Ähnlichem. Daher ist, wenn das Entfetten in der reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, eine längere Verfahrensdauer, als beim Entfetten in der normalen freien Luft notwendig, da der Sauerstoffgehalt gering ist.

[0018] Falls das Entfetten nicht ausreichend durchgeführt wird, reagiert der verbleibende Kohlenstoff mit Sauerstoff und übt in dem nachfolgenden Backschritt ungünstige Einflüsse in der reduzierenden Atmosphäre aus. Da es zum Beispiel wahrscheinlich ist, dass Kohlenstoff in der Mitte des Laminats verbleibt, tritt ein Unterschied in der Atmosphäre zwischen dem äußeren peripheren Abschnitt und dem mittleren Abschnitt während dem Reduzieren/Backen selbst innerhalb der gleichen dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise auf, und der Abfall in der Leistungsfähigkeit der Verdichtung oder Ähnliches, entwickelt sich teilweise mit der Diffusion, welche aus der Oxidation der Elektrode oder der Reduktion der keramischen Schicht resultiert. Andererseits ist ein vollständiges Entfetten nicht praktisch, da eine längere Zeit notwendig ist.

[0019] Aus den vorher beschriebenen Gründen ist ein Pastenmaterial aus Kupferoxid, welches selbst in der oxidierenden Atmosphäre entfettet werden kann, als das Elektrodenpastenmaterial zur Bildung der dielektrischen Vorrichtung vorteilhaft, hergestellt durch alternierendes Aufschichten keramischer Schichten, welche ein Bleielement als Elementarbestandteil enthalten, und der Elektroden-schichten.

[0020] Tatsächlich tritt, wenn das  $\text{CuO}$ -Pastenmaterial aufgebracht und mit dem keramischen Material aufgeschichtet wird, dann entfettet, metallisiert (Reduktion von  $\text{CuO}$  des Elektrodenmaterials zu  $\text{Cu}$ ) und gebacken wird, das Ablösen zwischen den Elektrodenabschnitten und den keramischen Schichten nicht auf, aber Fehlstellen entwickeln sich in den Elektrodenabschnitten. Wenn der  $\text{CuO}$ -Gehalt in dem  $\text{CuO}$ -Pastenmaterial erhöht wird, um dieses Problem zu lösen, können die Fehlstellen in den Elektrodenabschnitten eliminiert werden und die kontinuierliche Elektroden-schicht kann gebildet werden, aber es entwickeln sich Fehlstellen in der keramischen Schicht.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0021] Angesichts der Probleme des vorher beschriebenen Standes der Technik, zielt die vorliegende Erfindung darauf ab, ein Herstellungsverfahren für eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, welches frei vom Auftreten eines Ablöses zwischen den Elektroden-schichten und den keramischen Schichten ist, und frei von dem Auftreten von Fehlstellen sowohl in den Elektroden-schichten als auch in den keramischen Schichten ist, und ein Elektrodenpastenmaterial zur Verfügung zu stellen.

[0022] Gemäß eines ersten Gesichtspunktes, der vorliegenden Erfindung wird ein Elektrodenpastenmaterial zur Bildung von Elektroden-schichten einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung gestellt, hergestellt durch wenigstens die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten, welche ein Bleielement als einen Elementarbestandteil enthalten, und von Elektroden-schichten, Entfetten und Backen, wobei das Elektrodenpastenmaterial  $\text{CuO}$  als den Hauptbestandteil des Ausgangsmaterials eines elektrisch-leitfähiges Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches wenigstens aus den die keramischen Schichten bildenden Hauptbestandteilen besteht, enthält.

[0023] Als Nächstes wird die Funktion und die Wirkung dieser Erfindung erläutert.

[0024] Das erfindungsgemäße Elektrodenpastenmaterial enthält  $\text{CuO}$  als den Hauptbestandteil und das zusammenwirkende Material wie vorher beschrieben. Daher kann der  $\text{CuO}$ -Gehalt in dem Elektrodenpastenmaterial einfach eingestellt werden.

[0025] Mit anderen Worten ist es möglich, wenn das zusammenwirkende Material nicht ebenfalls enthalten ist, ein

Elektrodenpastenmaterial frei vom Auftreten von Fehlstellen und Ablösen nach dem Backen mit einem optimalen CuO-Gehalt zu erhalten. Wenn jedoch das zusammenwirkende Material nicht enthalten ist, ändert sich das Elektrodenpastenmaterial schnell zu dem, welches zu Nachteilen wie etwa Fehlstellen und Ablösen führt, selbst wenn der CuO-Gehalt nur leicht vom optimalen CuO-Gehalt abweicht. Daher ist die Einstellung des CuO-Gehalts außerordentlich schwierig.

5 [0026] Im Gegensatz dazu, kann der CuO-Gehalt in dem erfindungsgemäßen Elektrodenpastenmaterial einfach eingestellt werden, da das Elektrodenpastenmaterial das vorher beschriebene zusammenwirkende Material enthält. Mit anderen Worten, kann das gleichzeitige Vorhandensein des zusammenwirkenden Materials drastisch die Breite des optimalen Bereichs des CuO-Gehalts vergrößern, und kann die Einflüsse, welche aus der Schwankung des CuO-Gehalts resultieren, minimieren.

10 [0027] Daher kann das Elektrodenpastenmaterial mit einer hervorragenden Qualität eingestellt werden, und wenn dieses Elektrodenpastenmaterial verwendet wird, kann eine hervorragende dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, frei von den Nachteilen wie etwa Rissen, Fehlstellen und Ablösen, einfach hergestellt werden.

[0028] Da dieses Elektrodenpastenmaterial hauptsächlich aus Cu als dem elektrisch-leitfähigen Material hergestellt wird, werden die Herstellungskosten geringer als für das herkömmliche Elektrodenpastenmaterial, welches ein Edelmetall für die Elektrodenschicht verwendet.

15 [0029] Um eine hohe Leistungsfähigkeit in einem geschichteten Produkt unter Verwendung eines keramischen Materials zu erhalten, welches ein Pb-Element als einen Elementarbestandteil und ein Cu-Elektrodenmaterial verwendet, ist es notwendig, das Cu-Elektrodenpastenmaterial ausreichend zu reduzieren und eine Elektrodenschicht mit einer hohen Leitfähigkeit wie etwa Cu-Metall zu bilden. Daher ist eine Verarbeitung in einer reduzierten Atmosphäre notwendig.

20 [0030] Andererseits tritt, wenn das keramische Material reduziert wird, Schmelzen aufgrund der eutektischen Reaktion mit dem Cu auf. Daher muss die reduzierende Atmosphäre als eine Atmosphäre eingestellt sein, die das keramische Material nicht reduziert, aber das Material vom Cu-Typ in dem Elektrodenpastenmaterial reduziert.

[0031] Wenn das Bindemittel in dem geschichteten Produkt während des vorher beschriebenen Verfahrensschrittes verbleibt, reagiert vom Bindemittel freigesetzter Kohlenstoff mit Sauerstoff und behindert die Einstellung der Atmosphäre. Wenn die Einstellung der Atmosphäre behindert wird, tritt eine Reduktion eines Teils des keramischen Materials auf, und Schmelzen tritt aufgrund der eutektischen Reaktion mit Cu auf.

25 [0032] Daher ist in dem Schritt der Einstellung der reduzierenden Atmosphäre eine Probe notwendig, die ausreichend entfettet wurde (von der das Bindemittel entfernt wurde).

[0033] Wenn die eutektische Reaktion zwischen dem Reduktionsprodukt eines Teils des keramischen Materials und von Cu verspätet auftritt (wenn der eutektische Punkt hoch ist), ist ein unvollständiges Entfetten zu einem bestimmten Maße möglich.

30 [0034] Wenn z. B. der eutektische Punkt des Reduktionsprodukts und des Cu höher als die höchste Temperatur der Entfettungsbedingung ist, wird das Entfetten im Wesentlichen nochmals bei einer geringeren Temperatur als der eutektische Punkt in den folgenden Verfahrensschritten durchgeführt, und das Bindemittel, das in einem bestimmten Umfang in dem Entfettungsschritt verbleibt, kann daher ohne ein Problem verflüchtigt werden.

35 [0035] Wenn andererseits das keramische Material teilweise ein Pb-Element als einen Elementarbestandteil enthält, tritt ein Schmelzen von Pb und Cu, gebildet bei der Reduktion, bei einem niedrigen eutektischen Punkt von 326°C auf. Daher muss das Entfetten in dem Entfettungsschritt vollständig abgeschlossen sein.

[0036] Um ein vollständigeres Entfetten zu erreichen, ist eine Atmosphäre mit ausreichend Sauerstoff notwendig, da 40 das Entfetten die Oxidation des Bindemittels ist.

[0037] Um das geschichtete Produkt mit dem aufgetragenen Elektrodenpastenmaterial in der Atmosphäre mit ausreichend Sauerstoff zu entfetten, muss die aus der Oxidation des Elektrodenmaterials in dem Elektrodenpastenmaterial resultierende Ausdehnung unterdrückt werden. Um mit diesem Problem fertig zu werden, muss ein Oxid, wie etwa CuO, als einer der Hauptbestandteile des Pastenmaterials enthalten sein.

45 [0038] Im Folgenden wird die Funktion, wenn das zusammenwirkende Material enthalten ist, im Einzelnen erläutert.

[0039] Wenn das Elektrodenpastenmaterial auf das Grünblatt zur Bildung der keramischen Schicht aufgebracht ist und diese Bauelemente aufgeschichtet und innig verbacken sind, tritt Sintern oder eine Reaktion an drei Positionen auf, d. h. Sintern der keramischen Schicht, Sintern der Elektrodenschicht und Sintern ihrer Grenzabschnitte. Man nimmt an, dass darunter das Sintern des Grenzabschnitts zwischen der Elektrodenschicht und der keramischen Schicht bei niedrigen 50 Temperaturen, aufgrund der Reaktion des Cu-Elektrodenmaterials oder des CuO, welches als der Oxidfilm des Cu-Oxids existiert, oder von Cu<sub>2</sub>O, gebildet durch teilweise Reduktion von CuO, mit dem in der keramischen Schicht beim eutektischen Punkt enthaltenen Oxid am schnellsten auftritt. Daher nimmt man an, dass ein Ablösen mit Schwierigkeit an diesem Abschnitt auftritt.

[0040] Aus diesem Grund kann der Grad des Fortschritts des Sinterns jeweils des Elektrodenabschnitts (Elektroden-schicht) und der keramischen Schicht und der Grad des Schrumpfens jedes Bauelements, ein Problem sein. Im Allgemeinen schreitet das Sintern des Elektrodenabschnitts schneller voran (mit einer höheren Geschwindigkeit) als das der keramischen Schicht. Daher ist das Schrumpfen (in einem weiteren Sinne des Wortes einschließlich des Auftretens/Auslöschens von Fehlstellen aufgrund des Verflüchtigens des Lösungsmittels und des Binders; im Folgenden das gleiche) des Elektrodenabschnitts größer als das Schrumpfen der keramischen Schicht, und Fehlstellen entwickeln sich wahrschein- 60 licher in dem Elektrodenabschnitt. Andererseits kann, wenn der CuO-Gehalt in dem Elektrodenpastenmaterial erhöht wird, die Elektrode kontinuierlich ohne Fehlstellen gebildet werden, aber Risse (Fehlstellen) entwickeln sich in der keramischen Schicht. Zu diesem Zeitpunkt wird das Schrumpfen aufgrund des Sinterns des Elektrodenabschnitts gering, und das Schrumpfverhältnis der keramischen Schicht wird relativ groß.

[0041] Ein geschichtetes Produkt frei von Fehlstellen, sowohl in der Elektrodenschicht als auch in der keramischen 65 Schicht, kann gebildet werden, wenn der CuO-Gehalt in dem Elektrodenpastenmaterial vom CuO-Typ auf einen geeigneten Gehalt eingestellt wird. Zu diesem Zeitpunkt kann, wenn das zusammenwirkende Material der keramischen Schicht vorher zu dem Elektrodenpastenmaterial vom CuO-Typ hinzugegeben wird, ein geschichtetes Produkt mit dem gleichen CuO-Gehalt hergestellt werden, wie das geschichtete Produkt frei von Fehlstellen in beiden Elektroden-schicht-

ten/keramischen Schichten, ohne die Zugabe des zusammenwirkenden Materials gebildet werden kann, und kann selbst dann geformt werden, wenn der CuO-Gehalt um einige Prozent höher ist. Mit anderen Worten, kann ein geschichtetes Produkt bei einem CuO-Gehalt gebildet werden, bei dem sich Fehlstellen in der keramischen Schicht bilden, falls nicht das zusammenwirkende Material zugegeben wird.

[0042] Das vorher beschriebene Phänomen kann in der folgenden Art und Weise interpretiert werden. Wenn das zusammenwirkende Material der keramischen Schicht vorher zu dem Elektrodenpastenmaterial vom CuO-Typ gegeben wird, ist das Sintern, während das zugegebene zusammenwirkende Material der keramischen Schicht innerhalb des Elektrodenabschnitts oder in dem Grenzabschnitt zwischen dem Elektrodenabschnitt und der keramischen Schicht verbleibt, abgeschlossen, und ein geschichtetes Produkt frei von Fehlstellen sowohl in den Elektroden- als auch den keramischen Schichten kann gebildet werden, vorausgesetzt, dass der Grad des Fortschritts der Elektroden-schicht und ihr Schrumpfungsgrad dem der keramischen Schicht entspricht. Mit anderen Worten kann ein geschichtetes Produkt bei dem gleichen CuO-Gehalt gebildet werden, wie bei dem CuO-Gehalt wenn das zusammenwirkende Material der keramischen Schicht nicht zugegeben wird.

[0043] Wenn das zusammenwirkende Material der keramischen Schicht zu dem Pastenmaterial mit einem CuO-Gehalt, der um einige Massenprozent höher als der CuO-Gehalt des vorher beschriebenen Falles ist, zugegeben wird, kann das Auftreten von Fehlstellen in der keramischen Schicht unterdrückt werden, da das in den Elektrodenabschnitt zugegebene zusammenwirkende Material der keramischen Schicht sich in die keramische Schicht bewegt und den Schrumpfungsgrad zu einem Zeitpunkt einstellt, wenn der Schrumpfungsgrad der keramischen Schicht mit dem Temperaturanstieg relativ groß wird, oder innerhalb des Temperaturbereiches nahe diesem Punkt ist.

[0044] Als Nächstes stellt ein zweiter Gesichtspunkt der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise durch wenigstens die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten, welche ein Bleielement als Elementarbestandteil enthalten, und von Elektroden-schichten, und Entfetten und Backen des Laminats, zur Verfügung, umfassend die Herstellung von Grünblättern, erhalten durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform, und eines Elektrodenpastenmaterial, welches CuO als einen Hauptbestandteil eines Ausgangsmaterials eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches aus wenigstens einer Sorte der die keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile besteht, enthält; Aufbringen des Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens die Oberflächen der Mehrzahl der Grünblätter; und Aufschichten der Grünblätter und dann Durchführen von Entfetten und Backen.

[0045] Es ist in diesem Herstellungsverfahren bemerkenswert, dass das Elektrodenpastenmaterial aus CuO als dem Hauptbestandteil, und welches das zusammenwirkende Material enthält, verwendet wird.

[0046] Wenn dieses Elektrodenpastenmaterial verwendet wird, wird die Einstellung des CuO-Gehalts, wie vorher beschrieben, außerordentlich einfach. Daher kann eine hervorragende dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, frei vom Ablösen der Elektroden-schicht und der keramischen Schicht und frei von Fehlstellen sowohl in der Elektroden-schicht als auch in der keramischen Schicht einfach erhalten werden.

[0047] Als Nächstes kann das Aufbringen des vorher beschriebenen Elektrodenpastenmaterials auf beiden Oberflächen des Grünblatts erfolgen, und das Elektrodenpastenmaterial kann während des Aufschichtungsschrittes in wechselseitigen Kontakt gebracht werden. In diesem Fall kann das Elektrodenpastenmaterial in wechselseitigen Kontakt gebracht werden, wenn die Grünblätter aufgeschichtet werden, und eine schnelle Reaktion kann in dem folgenden Backverfahren erreicht werden.

[0048] Ferner kann eine metallische Folie mit elektrischer Leitfähigkeit zwischen den Elektrodenpastenmaterialien eingefügt werden. In diesem Fall kann die metallische Folie zuverlässig den leitfähigen Abschnitt sicherstellen, selbst wenn die Zusammensetzung der Bestandteile des Elektrodenpastenmaterials derartig ist, dass die Elektroden-schicht wahrscheinlich nach dem Backen verschwindet.

[0049] Als Nächstes hat das vorher beschriebene zusammenwirkende Material im Wesentlichen bevorzugt die gleiche Zusammensetzung wie die keramische Schicht. Folglich kann die Adhäsion zwischen der keramischen Schicht und der Elektroden-schicht weiter verbessert werden.

[0050] Ferner ist der Gehalt an CuO bevorzugt höher als 30 Masse-%, aber ist niedriger als 82,5 Masse-%, und der Gehalt des zusammenwirkenden Materials ist höher als 0,5 Masse-%, aber ist niedriger als 25 Masse-%.

[0051] Bevorzugt ist der CuO-Gehalt nicht niedriger als 40 Masse-%, aber nicht höher als 77,5 Masse-%.

[0052] Der Gehalt des zusammenwirkenden Materials ist bevorzugt nicht niedriger als 1 Masse-%, aber nicht höher als 15 Masse-%.

[0053] Wenn der CuO-Gehalt nicht höher als 30 Masse-% ist, tritt das Problem auf, dass sich nach dem Backen in der Elektroden-schicht Fehlstellen entwickeln. Daher ist der CuO-Gehalt insbesondere mehr bevorzugt 40 Masse-% oder mehr. Andererseits entwickelt sich, wenn der CuO-Gehalt 82,5 Masse-% oder mehr ist, das Problem, dass sich Risse (Fehlstellen) in der keramischen Schicht entwickeln. Daher ist der CuO-Gehalt insbesondere bevorzugt nicht höher als 77,5 Masse-%.

[0054] Wenn der Gehalt des zusammenwirkenden Materials 25 Masse-% oder mehr ist, entwickelt sich das Problem, dass die Elektroden-schicht unterbrochen und nicht leitend wird. Daher ist der Gehalt des zusammenwirkenden Materials insbesondere bevorzugt nicht höher als 15 Masse-%.

[0055] Wenn der Gehalt des zusammenwirkenden Materials nicht höher als 0,5 Masse-% ist, kann die Wirkung der Unterdrückung von Rissen in der keramischen Schicht nicht erreicht werden. Daher ist der Gehalt des zusammenwirkenden Materials insbesondere bevorzugt wenigstens 1 Masse-%.

[0056] Ferner kann die keramische Schicht PZT verwenden, hauptsächlich hergestellt aus einem Oxid mit einer Perovskitstruktur vom  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -Typ. Dieses PZT weist außerordentlich hervorragende Eigenschaften als ein Dielektrikum auf.

[0057] Als Nächstes stellt ein dritter Gesichtspunkt der Erfindung ein Elektrodenpastenmaterial zum Aufbau von Elektroden-schichten einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, hergestellt durch wenigstens die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten, welche ein Bleielement als einen Elementarbestandteil

enthalten, und von Elektronenschichten, und Entfetten und Backen des Laminats, wobei das Elektrodenpastenmaterial CuO und Cu als Hauptbestandteile des Ausgangsmaterials eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches wenigstens aus einer Sorte der die keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile besteht, enthält.

5 [0058] In der vorliegenden Erfindung enthält ein Ausgangsmaterial eines elektrisch-leitfähigen Materials Cu zusätzlich zu dem vorher beschriebenen CuO. Daher kann die Ausdehnung, resultierend aus der Oxidationsausdehnung von Kupfer im Entfettungsschritt, unterdrückt werden, und auch das Schrumpfen von CuO aufgrund seiner Metallisierung in den Reduktions-/Back-Schritten kann unterdrückt werden.

[0059] Daneben können die gleichen Funktionen und Wirkungen wie die des ersten Gesichtspunktes der Erfindung erhalten werden.

10 [0060] Als Nächstes stellt ein vierter Gesichtspunkt der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, durch wenigstens die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten, welche ein Bleielement als einen Elementarbestandteil enthalten, und Elektroden-schichten, und Entfetten und Backen des Laminats, umfassend die Herstellung von Grünblättern erhalten durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform, und eines Elektrodenpastenmaterials, welches CuO und Cu als Hauptbestandteile eines Ausgangsmaterials eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches aus wenigstens einer Sorte der die keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile besteht, enthält; Aufbringen des Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen der Mehrzahl der Grünblätter; und Aufschichten der Grünblätter, und dann Durchführung von Entfetten und Backen.

20 [0061] Auch in dieser Erfindung enthält ein Ausgangsmaterial des elektrisch-leitfähigen Materials Cu zusätzlich zu CuO als die Hauptbestandteile. Daher kann die aus der Oxidation von Cu im Entfettungsschritt resultierende Ausdehnung unterdrückt werden, und das Schrumpfen aufgrund der Metallisierung von CuO in den Reduktions-/Back-Schritten wird auch unterdrückt. Eine Vorrichtung in Schichtbauweise kann ohne ein Problem hergestellt werden, wenn CuO vor dem Backen metallisiert wird. Wenn jedoch metallisiert wird, wenn das Backen nicht ausreichend ist, findet das Schrumpfen bei einer hohen Temperatur statt (während oder nach dem Backen) und Fehlstellen entwickeln sich in der Elektroden-schicht. Da Cu und CuO als die Hauptbestandteile verwendet werden, ist die notwendige Metallisierungsmenge verringert, und der Anteil des Auftretens von Fehlstellen der Elektroden-schicht kann einfach unterdrückt werden.

[0062] Daneben können die gleichen Funktionen und Wirkungen wie bei dem zweiten Gesichtspunkt der Erfindung erhalten werden.

30 [0063] Als Nächstes kann das Aufbringen des Elektrodenpastenmaterials auf beiden Oberflächen des Grünblatts erfolgen, und das Elektrodenpastenmaterial kann im Aufschichtungsschritt in wechselseitigen Kontakt gebracht werden. In diesem Fall können die Elektrodenpastenmaterialien im Aufschichtungsschritt der Grünblätter in wechselseitigen Kontakt gebracht werden, und die schnelle Reaktion kann in dem nachfolgenden Backschritt erzielt werden.

35 [0064] Ferner kann eine metallische Folie mit elektrischer Leitfähigkeit zwischen den Elektrodenpastenmaterialien eingefügt werden. In diesem Fall kann die metallische Folie verlässlich den leitfähigen Abschnitt sicherstellen, selbst wenn die Zusammensetzung der Bestandteile des Elektrodenpastenmaterials derartig ist, dass die Elektroden-schicht wahrscheinlich nach dem Backen verschwindet.

[0065] Bevorzugt hat das vorbeschriebene zusammenwirkende Material im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die keramische Schicht. Folglich kann die Adhäsion zwischen der keramischen Schicht und der Elektroden-schicht weiter verbessert werden.

40 [0066] Ferner ist der Gesamtgehalt von CuO und Cu bevorzugt höher als 30 Masse-%, aber niedriger als 82,5 Masse-%, und der Gehalt des zusammenwirkenden Materials ist höher als 0,5 Masse-%, aber niedriger als 25 Masse-%. Jedoch stellt der Gesamtgehalt von CuO und Cu in der Erfindung die auf CuO berechnete Menge dar, ausgedrückt als der Anteil der Molekülmasse.

45 [0067] Bevorzugt ist der Gesamtgehalt an CuO und Cu nicht niedriger als 40 Masse-%, aber nicht höher als 77,5 Masse-%.

[0068] Ferner ist der Gehalt des zusammenwirkenden Materials bevorzugt nicht niedriger als 1 Masse-%, aber nicht höher als 15 Masse-%.

50 [0069] Wenn der Gesamtgehalt an CuO und Cu nicht höher als 30 Masse-% ist, tritt das Problem auf, dass sich nach dem Backen Fehlstellen in der Elektroden-schicht entwickeln. Daher ist der Gesamtgehalt an CuO und Cu insbesondere bevorzugt wenigstens 40 Masse-%. Andererseits tritt, wenn der Gesamtgehalt an CuO und Cu 82,5 Masse-% oder mehr ist, ein Problem auf, dass sich Risse (Fehlstellen) in der keramischen Schicht entwickeln. Daher ist der Gesamtgehalt an CuO und Cu insbesondere bevorzugt nicht höher als 77,5 Masse-%.

55 [0070] Wenn der Gehalt des zusammenwirkenden Materials nicht niedriger als 25 Masse-% ist, tritt das Problem auf, dass die Elektroden-schicht unterbrochen und nichtleitend wird. Daher ist der Gehalt des zusammenwirkenden Materials insbesondere bevorzugt nicht höher als 15 Masse-%.

[0071] Wenn der Gehalt des zusammenwirkenden Materials nicht höher als 0,5 Masse-% ist, kann die Wirkung des Unterdrückens von Rissen in der keramischen Schicht nicht erreicht werden. Daher ist der Gehalt des zusammenwirkenden Materials insbesondere bevorzugt wenigstens 1 Masse-%.

60 [0072] Ferner kann die keramische Schicht PZT verwenden, hauptsächlich hergestellt aus einem Oxid mit einer Perovskitstruktur vom  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -Typ. Das PZT weist außerordentlich hervorragende Eigenschaften als ein Dielektrikum auf.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

65

[0073] Die Fig. 1 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Herstellungsverfahren einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise gemäß der Ausführungsform 1 zeigt;

[0074] Die Fig. 2 ist eine perspektivische Ansicht, welche die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise in der



Ausführungsform 1 zeigt;

[0075] Die Fig. 3 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 1 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0076] Die Fig. 4 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 7 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0077] Die Fig. 5 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 8 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0078] Die Fig. 6 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 9 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0079] Die Fig. 7 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 10 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0080] Die Fig. 8(a) und 8(b) sind erläuternde Ansichten, welche Beobachtungsergebnisse von Schnitten der Proben 11 bzw. 12 in der Ausführungsform 1 zeigen;

[0081] Die Fig. 9 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 13 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0082] Die Fig. 10 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 14 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0083] Die Fig. 11 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 15 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0084] Die Fig. 12 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 16 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0085] Die Fig. 13 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Beobachtungsergebnis eines Schnitts der Probe 14 in der Ausführungsform 2 zeigt; und

[0086] Fig. 14 ist eine perspektivische Ansicht, welche ein piezoelektrisches Stellglied gemäß der Ausführungsform 3 zeigt.

## BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

### Ausführungsform 1

[0087] Ein Herstellungsverfahren der dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise und eines Elektrodenpastenmaterials gemäß der Ausführungsform 1, wird mit Bezugnahme auf die Fig. 1 bis 12 erläutert.

[0088] In dieser Ausführungsform wurden zunächst sechzehn Sorten von Proben 1 bis 16 als Elektrodenpastenmaterialien, wie in Tabelle 1 tabellarisch dargestellt, hergestellt.

# DE 101 64 314 A 1

Tabelle 1

(Masse-%)

Probe Nr.	Organisches Bindemittel und Harz	CuO-Pulver	Zusammenwirkendes Material
1	31,0	61,0	8,0
2	31,0	65,0	4,0
3	31,0	66,0	3,0
4	31,0	68,0	1,0
5	29,0	67,0	4,0
6	27,0	69,0	4,0
7	36,0	64,0	--
8	35,0	65,0	--
9	33,5	66,5	--
10	31,0	69,0	--
11	50,0	50,0	--
12	44,0	50,0	6,0
13	40,0	50,0	10,0
14	19,5	77,5	3,0
15	14,5	82,5	3,0
16	17,5	82,5	--
17	45,0	40,0	15,0
18	55,0	30,0	15,0
19	35,0	40,0	25,0
20	31,0	68,5	0,5

[0089] Die Elektrodenpastenmaterialien der Proben 1 bis 6 enthalten alle CuO als den Hauptbestandteil eines Ausgangsmaterials eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches wenigstens aus einer Sorte der Hauptbestandteile eines die keramische Schicht bildenden keramischen Materials, besteht. Der CuO-Gehalt ist im Bereich von 61 bis 69 Masse-%, und der Gehalt des zusammenwirkenden Materials ist nicht höher als 8 Masse-%.

[0090] Die Proben 7 bis 10 enthalten nicht das zusammenwirkende Material.

[0091] In den Proben 11 bis 13 ist der Gehalt an CuO auf 50 Masse-% begrenzt. In Probe 11 ist das zusammenwirkende Material nicht zugegeben. In den Proben 12 und 13 ist das zusammenwirkende Material in verschiedenen Verhältnissen zugegeben.

[0092] Jede der Proben 14 bis 16 hat einen hohen CuO-Gehalt.

[0093] Zusätzlich verwenden die Proben 1 bis 13 CuO-Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,5 bis 2 µm und die Proben 14 bis 16 verwenden Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 8 µm.

[0094] Genauer wird CuO-Pulver (mittlerer Partikeldurchmesser: 0,5 bis 2 µm oder 8 µm) und das zusammenwirkende Material, welches aus dem Ausgangsmaterial der keramischen Schicht besteht, in Mischungsverhältnissen, wie in Tabelle 1 tabellarisch dargestellt, mit einem organischen Bindemittel, hergestellt durch Lösen von Ethylcellulose in Terpeneol und einem Harzmittel (Acrylharz, Arakydharz, Docellharz usw.) gemischt und geknetet, um Pastenmaterialien mit verschiedenen CuO-Gehalten herzustellen.

[0095] Als Nächstes wurde die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise auf die folgende Weise unter Verwen-



dung jedes dieser Elektrodenpastenmaterialien hergestellt. In dieser Ausführungsform ist jedoch die Anzahl der Aufschichtungen der dielektrischen keramischen Schichten 3, so dass der Schnitt der dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise einfach beobachtet werden kann.

[0096] Als Erstes wird ein Grünblatt, erhalten durch Formen des keramischen Materials in ein Blatt durch ein Abstreichmesserverfahren hergestellt.

[0097] Pulver von Bleioxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Nioboxid, Strontiumcarbonat usw., wurden als die Hauptausgangsmaterialien der dielektrischen keramischen Schicht eingewogen, um so eine gewünschte Zusammensetzung zu erhalten. Unter Berücksichtigung des Verdampfens des Bleis wurde der Bleigehalt etwa 1 bis 2% höher als der stöchiometrische Anteil an der Mischungszusammensetzung eingewogen. Die Mischung wurde trocken unter Verwendung eines Mischers gemischt, und dann bei 800°C bis 900°C (niedriger als die Backtemperatur) kalziniert.

[0098] Reines Wasser und ein Dispersionsmittel wurden zu dem so kalzinierten Pulver gegeben, um eine Aufschlammung zu bilden. Die resultierende Aufschlammung wurde unter Verwendung einer Perlmühle feucht pulverisiert. Nachdem das Pulverisat getrocknet und entfettet ist, wird ein Lösungsmittel, ein Bindemittel, ein Weichmacher, ein Dispersionsmittel usw. zugegeben und unter Verwendung einer Kugelmühle gemischt. Die resultierende Aufschlammung wurde im Vakuum entschäumt und ihre Viskosität wurde eingestellt, während die Aufschlammung innerhalb eines Vakuumgeräts unter Verwendung eines Rührers gerührt wurde.

[0099] Als Nächstes wurde die Aufschlammung unter Verwendung eines Abstreichmessers in ein Grünblatt mit einer vorbestimmten Stärke geformt.

[0100] Nach der Regenerierung wird das Grünblatt, um rechtwinklige Bauelemente mit einer vorbestimmten Größe zu ergeben, unter Verwendung einer Presse gestanzt oder unter Verwendung einer Schneidevorrichtung geschnitten. Als Nächstes wurde das Elektrodenpastenmaterial 2 aus jedem der Beispiele 1 bis 16 auf einer der Oberflächen von zwei Grünblättern 11, nach dem Formen wie in Fig. 1 gezeigt, als ein Muster durch Siebdruck aufgedruckt. In dieser Ausführungsform ist die Druckstärke 15 µm. Die Zeichnung zeigt ein Beispiel des Grünblatts 11 nach dem Drucken des Musters.

[0101] Ein anderes Grünblatt 11, auf welches das Elektrodenpastenmaterial 2 nicht gedruckt wird, wird zugegeben, und diese drei Grünblätter 11 werden, wie in der Zeichnung gezeigt, derartig aufgeschichtet, dass das Elektrodenpastenmaterial 2 alternierend die rechten und linken Seitenflächen erreicht.

[0102] Nach dem Verbinden wurde das aufgeschichtete Produkt in eine vorbestimmte Größe geschnitten.

[0103] Als Nächstes wurde das geschichtete Produkt zum Entfetten in der freien Luft auf 500°C erwärmt und wird für 5 Stunden stehen gelassen, und dann einem Metallisierungsverfahren unterzogen.

[0104] Das Metallisierungsverfahren ist das Verfahren, welches das CuO im Elektrodenpastenmaterial, in einer reduzierenden Atmosphäre bei einer relativ niedrigen Temperatur, zu Cu reduziert. In dieser Ausführungsform, da das keramische Material das Oxid ist, welches Blei zumindest vom Gesichtspunkt der chemischen Formel her enthält, wurde die reduzierende Atmosphäre auf eine Temperatur knapp unter 326°C, als dem eutektischen Punkt von Blei und Kupfer, eingestellt und die Reduktion durchgeführt.

[0105] Dann wurde ein Backverfahren zum innigen Verbacken des geschichteten Produkts durchgeführt. Die Backtemperatur kann in Abhängigkeit von der Art des dielektrischen keramischen Schicht bildenden keramischen Materials geändert werden und wird in dieser Ausführungsform auf 950°C festgesetzt. Diese Einstellungs-Atmosphäre wird als die Atmosphäre festgesetzt, in welcher die Oxidation des Cu gering ist, und das Oxid des Vorrichtungsabschnitts so wenig wie möglich reduziert wird. Die Reduktionskraft ist geringer als die des Metallisierungsverfahrens, und der Sauerstoffpartialdruck ist in Abhängigkeit von der Backtemperatur verschieden. In dieser Ausführungsform war der Sauerstoffpartialdruck bei 950°C etwa  $10^{-6}$  atm.

[0106] Eine Seitenelektrode und eine Außenelektrode werden in Abhängigkeit von der Art des Produkts angebracht.

[0107] In dieser Ausführungsform wurde der Schnitt des geschichteten Produkts (dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise 1), innig verbacken wie in Fig. 2 gezeigt, beobachtet. Die Beobachtungsposition ist in Fig. 2 in der Mitte des Schnitts entlang einer Linie III-III.

[0108] Die Fig. 3 bis 12 stellen schematische Abbildungen der Beobachtungsergebnisse dar.

[0109] Die Fig. 3 zeigt das Beobachtungsergebnis der Probe 1. Die Ergebnisse der Proben 2 bis 6 sind weggelassen, da sie ähnlich zum Beobachtungsergebnis der Probe 1 sind. Wie in der Zeichnung gezeigt, haben die Proben 1 bis 6 keinerlei Fehlstellen und Risse sowohl in der Elektroden-schicht 2 und der keramischen Schicht 11. Es entwickelte sich keine Ablösung an der Grenze zwischen ihnen und der Verbindungszustand ist hervorragend.

[0110] Die folgende Beobachtung kann erreicht werden. In den Proben 1 bis 4 ist die gesamte zugegebene Menge des CuO-Pulvers und des zusammenwirkenden Materials auf 69 Masse-% fixiert, und die zugegebene Menge des zusammenwirkenden Materials wird innerhalb des Bereiches von 1 bis 8 Masse-%, wie in Tabelle 1 tabellarisch dargestellt, geändert. Das Ergebnis ist hervorragend, selbst wenn das zugegebene Verhältnis von CuO und des zusammenwirkenden Materials innerhalb eines derartig weiten Bereichs geändert wird. In den Proben 2, 5 und 6 ist die zugegebene Menge des zusammenwirkenden Materials bei 4 Masse-% fixiert, und der Gehalt an CuO-Pulver wird innerhalb des Bereichs von 65 bis 69 Masse-% geändert.

[0111] Das Ergebnis ist hervorragend, selbst wenn das zugegebene Verhältnis von CuO innerhalb eines derartig weiten Bereiches geändert wird.

[0112] Andererseits enthalten, wie in den Fig. 4 bis 7 gezeigt, die Proben 7 bis 10 nicht das zusammenwirkende Material. In diesem Fall ist es wahrscheinlich, dass sich die Fehlstellen 81 und Risse 82 entwickeln.

[0113] Die Probe 8 stellt, wie in Fig. 5 gezeigt, eine hervorragende dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, selbst wenn das zusammenwirkende Material nicht zugegeben wird. Dennoch tritt ein Nachteil auf, wenn sich der CuO-Gehalt auch nur um einen geringen Betrag ändert. Mit anderen Worten entwickeln sich in dem Fall der Probe 7, gezeigt in Fig. 4, wenn der CuO-Gehalt nur um 1 Masse-% abnimmt, die Fehlstellen 81 in der Elektroden-schicht 2, und in dem Fall der Probe 9, gezeigt in Fig. 6, entwickeln sich die Risse 82 in der keramischen Schicht, wenn der CuO-Gehalt nur um 1,5 Masse-% erhöht wird. Wenn der CuO-Gehalt wie in Probe 10 um 4 Masse-% erhöht wird, wird das

Auftreten der Risse 82, wie in Fig. 7 gezeigt, stärker.

[0114] Es kann aus dem Vergleich der Proben 1 bis 6 mit den Proben 7 bis 10 verstanden werden, dass, wenn das zusammenwirkende Material hinzugegeben wird, die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise unter hervorragenden Bedingungen erhalten werden kann, selbst wenn die Änderungen im CuO-Gehalt höher als 4 Masse-% sind, aber wenn das zusammenwirkende Material nicht hinzugegeben wird, treten nachteilige Einflüsse auf, wenn der CuO-Gehalt nur um 1 Masse-% geändert wird.

[0115] Als Nächstes wird in dem Fall der Probe 11 der CuO-Gehalt auf 50 Masse-% gesenkt und das zusammenwirkende Material wird nicht hinzugegeben. In diesem Fall kann, wie in Fig. 8(a) gezeigt, eine große Anzahl von Fehlstellen 81 beobachtet werden. Im Gegensatz dazu, ist in dem Fall der Probe 12 der CuO-Gehalt 50 Masse-% und 6 Masse-% des zusammenwirkenden Materials werden hinzugegeben. In diesem Fall wird, wie in Fig. 8(b) gezeigt, wenn das zusammenwirkende Material nicht hinzugegeben wird, die Dicke der Elektroden-schicht 2 kleiner, so dass die Anzahl der Fehlstellen 81 abnimmt. Wenn jedoch der Gehalt des zusammenwirkenden Materials, wie in Probe 13, weiter erhöht wird, treten Abschnitte 85 auf, an denen die Elektroden-schicht 2, wie in Fig. 9 gezeigt, verschwindet.

[0116] Dieses Ergebnis stellt dar, dass das Problem nicht lediglich durch Zugabe des zusammenwirkenden Materials allein gelöst werden kann.

[0117] Als Nächstes verwenden die Proben 14 bzw. 15 das Pastenmaterial, hergestellt durch Mischen von 3 Masse-% des zusammenwirkenden Materials, 19,5 Masse-% des organischen Bindemittels und des Harzes und 77,5 Masse-% des CuO-Pulvers (8 µm), und des Pastenmaterials, hergestellt durch Mischen von 3 Masse-% des zusammenwirkenden Materials, 14,5 Masse-% des organischen Bindemittels und des Harzes und 82,5 Masse-% des CuO-Pulvers (8 µm), wie in Tabelle 1 tabellarisch dargestellt.

[0118] In der keramischen Schicht 11 in Probe 14 sind, wie in Fig. 10 gezeigt, grosse Risse nicht zu beobachten. Andererseits werden teilweise Risse 82 in der Probe 15 beobachtet. Es kann aus diesem Ergebnis geschlossen werden, dass der CuO-Gehalt der Probe 14 die Grenze des CuO-Gehalts ist, bei der die Bildung von Fehlstellen in dem Elektrodenabschnitt sich zu dem Auftreten von Rissen in der keramischen Schicht ändert, wobei dies aufgrund des Unterschiedes im CuO-Gehalt beobachtet wird. In Probe 14 tritt jedoch, obwohl der Elektrodenabschnitt kontinuierlich ist und in der keramischen Schicht keine Risse auftreten, Ablösen 83 an der Grenze zwischen dem Elektrodenabschnitt und der keramischen Schicht, wie in Fig. 10 gezeigt, auf.

[0119] Wie in Fig. 12 gezeigt, tritt ferner eine verstärkte Ablösung 83 in dem Fall des Elektrodenpastenmaterials der Probe 16, hergestellt durch Mischen von 17,5 Masse-% des organischen Bindemittels und des Harzes und 82,5 Masse-% des CuO-Pulvers (8 µm) ohne Zugabe des zusammenwirkenden Materials, auf.

[0120] Nebenbei bemerkt, sind die Unterschiede in Proben 1 bis 3 der Partikeldurchmesser des enthaltenen CuO und der eingestellte CuO-Gehalt. Da der CuO-Gehalt so eingestellt ist, um die Bildung von Fehlstellen in dem Elektrodenabschnitt und das Auftreten von Rissen in der keramischen Schicht zu verhindern, ist der Partikeldurchmesser in dem durch diese Ausführungsform dargestellten Herstellungsverfahren bevorzugt niedriger als 8 µm.

#### Ausführungsform 2

[0121] Diese Ausführungsform verwendet Materialien der Probe 14 der Ausführungsform 1, d. h. [Pastenmaterial hergestellt durch Mischen von zusammenwirkendem Material: 3 Masse-%, organischem Bindemittel und Harz: 19,5 Masse-%, CuO-Pulver (8 µm): 77,5 Masse-%], und stellt eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise in der gleichen Weise wie in Ausführungsform 1 her, mit der einzigen Ausnahme, dass der metallisierende Schritt weggelassen wird. Das Ergebnis der Beobachtung des Schnittes, durchgeführt in der gleichen Weise in Ausführungsform 1, wird als eine schematische Ansicht in Fig. 13 gezeigt.

[0122] Wie aus der Zeichnung ersichtlich, tritt zwischen der Elektroden-schicht und der keramischen Schicht keine Ablösung auf, und die Fehlstellen des Elektrodenabschnitts können beträchtlich beschränkt werden. Es kann aus dem Ergebnis dieser Ausführungsform geschlossen werden, dass das Problem der Ablösung, resultierend vom Unterschied der Partikeldurchmesser, abhängig vom Herstellungsverfahren gelöst werden kann.

[0123] Jedoch kann abgeschätzt werden, dass, wenn der Partikeldurchmesser im Vergleich mit der Stärke der Elektroden-schicht extrem groß ist, die Elektroden-schicht nicht als eine flache Schicht gebildet werden kann. Daher wird die Grenzbedingung des Partikeldurchmessers durchaus derartig sein, dass er nicht viel größer als die Stärke der beabsichtigten Elektroden-schicht ist.

[0124] Es ist abzuschätzen, dass das Ablösen in den Proben 14, 15 und 16 aus den folgenden Gründen auftritt. Obwohl die Reaktionsausgangstemperatur zwischen dem Elektrodenabschnitt und der keramischen Schicht, wie in der Technologie des Standes der Technik, niedrig ist, sinkt die spezifische Oberfläche des Elektrodenmaterials, mit dem Ergebnis, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auf der gesamten Oberfläche der Grenze zwischen der keramischen Schicht und dem Elektrodenabschnitt (die Grenzoberfläche, die insbesondere nicht bedruckt wird) verlangsamt ist. Um das Ablösen zu verhindern, ist es daher möglich, ein Verfahren anzuwenden, das den Zustand des Grenzabschnitts zwischen der keramischen Schicht, mit einem langsamen Sinterverhalten, und dem Elektrodenmaterial in einen einfach verbindbaren Zustand bringt, und dass die Eigenschaften des Elektrodenmaterials mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit und einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit nutzt. Wenn z. B. das Elektrodenmaterial auf beiden Oberflächen der keramischen Schicht gedruckt wird, und dann Aufschichten, Entfetten, Metallisieren und Backen durchgeführt werden, sind die Bauelemente, die in wechselseitigen Kontakt während des Aufschichtens kommen, nur die Elektrodenmaterialien, und die Reaktion schreitet rasch voran. Andererseits behält der Grenzabschnitt zwischen dem Elektrodenmaterial und der keramischen Schicht den Kontaktzustand während des Zeitpunkts des Druckens, und wird dem Entfetten, Metallisieren und Backen unterzogen, und kann relativ einfach verbunden werden.

## Ausführungsform 3

[0125] Diese Ausführungsform löst die Probleme (des Auftretens von Fehlstellen und Ablösen) in der Zusammensetzung des Pastenmaterials, das in Ausführungsform 1 nicht sowohl Elektrodenschicht als auch keramische Schicht ohne Fehlstellen und Ablösung bilden kann, durch wiederholte Durchführung des Druckens.

[0126] Das Pastenmaterial umfasst 45 Masse-% des organischen Bindemittels und des Harzes, 40 Masse-% des CuO (mittlerer Partikeldurchmesser: 0,5 bis 2 µm) und 15 Masse-% des zusammenwirkenden Materials (Probe 17).

[0127] In den Ausführungsformen 1 und 2 wird das Trocknen bei 80°C für 10 Minuten nach dem Drucken durchgeführt. In dieser Ausführungsform wird, nachdem das Trocknen bei 80°C für 10 Minuten durchgeführt ist, das Elektrodnpastenmaterial nochmals aufgetragen und das Trocknen bei 100°C für 20 Minuten durchgeführt. Die nachfolgenden Verfahrensschritte sind die gleichen wie die der Ausführungsformen 1 und 2.

[0128] Im Ergebnis kann die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise frei von Fehlstellen und Ablösen, sowohl in den Elektrodenschichten als auch den keramischen Schichten, in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, gezeigt in Fig. 3, erhalten werden.

[0129] In den Proben 18 und 19, wobei jede die unten aufgelistete Zusammensetzung hat, werden Aufbringen und Trocknen in der gleichen Weise wie in Probe 17 mehrmals wiederholt, aber das Auftreten von Fehlstellen in der Elektrodenschicht oder das Verschwinden der Elektrodenschicht, wie in Fig. 9 gezeigt, ist unvermeidlich.

## Probe 18

Bindemittel und Harz:

55 Masse-%, CuO (mittlerer Partikeldurchmesser: 0,5 bis 2 µm): 30 Masse-%, zusammenwirkendes Material: 15 Masse-%

## Probe 19

Bindemittel und Harz:

35 Masse-%, CuO (mittlerer Partikeldurchmesser: 0,5 bis 2 µm): 40 Masse-%, zusammenwirkendes Material: 25 Masse-%

[0130] Probe 18 hat mit 30 Masse-% einen geringen CuO-Gehalt im Vergleich mit dem CuO-Gehalt der Probe 17 mit 40 Masse-%. Mit anderen Worten ist die untere Grenze für den CuO-Gehalt 30 bis 40 Masse-%.

[0131] Probe 19 hat einen höheren Gehalt des zusammenwirkenden Materials von 25 Masse-% als der Gehalt der Probe 17 mit 15 Masse-%. Mit anderen Worten ist die obere Grenze des zusammenwirkenden Materials von 15 bis 25 Masse-%.

## Ausführungsform 4

[0132] Diese Ausführungsform stellt ein Beispiel eines piezoelektrischen Stellglieds 10 dar, hergestellt unter Verwendung des in der Ausführungsform 1 gezeigten Elektrodnpastenmaterials.

[0133] Das piezoelektrische Stellglied 10 wird, wie in Fig. 14 gezeigt, durch alternierendes Erzeugen von inneren Elektrodenschichten (Elektrodenschichten) 21 und 22 für Positiv und Negativ zwischen piezoelektrischen Schichten (keramische Schichten) 11 hergestellt. Eine der inneren Elektrodenschichten 21 ist so angeordnet, dass sie zu einer der Seitenflächen 101 frei liegt, während die andere innere Elektrodenschicht 22 so angeordnet ist, dass sie zu der anderen Seitenfläche 102 frei liegt. Die Außenelektroden 31 und 32 sind auf den Seitenflächen 101 und 102 der piezoelektrischen Vorrichtung 10 durch Backen von Silber in einer derartigen Weise gebildet, dass die Endabschnitte der frei liegenden inneren Elektrodenschichten 21 bzw. 22 elektrisch verbunden werden.

[0134] Gebackenes Silber, das die Außenelektroden 31 und 32 bildet, bildet die Elektroden durch Backen einer Ag-Paste und hat eine Zusammensetzung, die aus Ag (97%) und einem Glasfrittenbestandteil (3%) besteht, wie später beschrieben werden wird.

[0135] Außenelektroden sind jeweils an die Außenelektroden 31 und 32 durch Verwendung eines Harzes mit Silber (nicht gezeigt in der Zeichnung) gebunden. Das Silberharz zur Verbindung der Außenelektroden hat eine Zusammensetzung, die zu 80% aus Ag und zu 20% aus Epoxidharz besteht.

[0136] In dem piezoelektrischen Stellglied 10 ist der Mittelabschnitt in Schichtrichtung ein Steuerabschnitt 111, Abschnitte, die so angeordnet sind, dass sie den Steuerabschnitt einfassen, sind Pufferabschnitte 112 und Abschnitte, die so angeordnet sind, dass sie ferner die Pufferabschnitte 112 einfassen, sind Blindabschnitte 113.

[0137] Es ist bemerkenswert, dass die Paste aus Probe 2 der Ausführungsform 1 als das Elektrodnpastenmaterial zur Ausbildung der inneren Elektrodenschichten 21 und 22 verwendet wird. Das nach dem Backen erhaltene piezoelektrische Stellglied 10 ist frei von den Fehlstellen und Rissen in der keramischen Schicht und in der Elektrodenschicht, ist ebenfalls frei von Ablösen zwischen ihnen und hat eine hervorragende Qualität.

[0138] Dennoch ist das Seitenelektrodenmaterial nicht auf Ag begrenzt und jedes Material aus Cu, Pt, Ni und Pd kann enthalten sein.

[0139] Obwohl diese Ausführungsform das piezoelektrische Stellglied darstellt, kann ebenso ein Hochqualitätsprodukt eines keramischen Kondensators in Schichtbauweise unter Verwendung des vorher beschriebenen hervorragenden Elektrodnpastenmaterials erhalten werden.

## Ausführungsform 5

[0140] In dieser Ausführungsform wird Probe 20, wie in Tabelle 1 gezeigt, hergestellt. In der Probe 20 wird das Gesamtgewicht des CuO-Pulvers (mittlerer Partikeldurchmesser: 0,5 bis 2 µm) und des zusammenwirkenden Materials konstant bei 69 Masse-%, mit 68,5 Masse-% CuO-Pulver und 0,5 Masse-% des zusammenwirkenden Materials, gehalten. Auch der Schnitt für diese Probe 20 wird in der gleichen Weise wie in Ausführungsform 1 beobachtet. Im Ergebnis sind die Größe und die Anzahl der Risse ähnlich zu denen der Probe 10, wie in Fig. 7 gezeigt.

[0141] Mit anderen Worten, kann die verbessernde Wirkung nicht beobachtet werden, selbst wenn etwa 0,5 Masse-% zusammenwirkendes Material hinzugegeben werden. Daher ist es bevorzugt, wenigstens 0,5 Masse-% des zusammenwirkenden Materials hinzuzugeben.

## Ausführungsform 6

[0142] Diese Ausführungsform stellt den Fall dar, in dem das Elektrodenpastenmaterial nicht nur CuO-Pulver, sondern auch Cu-Pulver enthält.

[0143] In dieser Ausführungsform werden zwanzig Sorten von Proben (Proben 21 bis 40), wie in Tabelle 2 gezeigt, hergestellt. In jeder Probe ist etwa die Hälfte der Menge des CuO-Pulvers der Proben 1 bis 20 in den Ausführungsformen 1 und 5 durch Cu-Pulver ersetzt.

[0144] Das Ausgangsmaterial hat die gleichen Eigenschaften wie die Materialien, welche die Proben 1 bis 20 bilden. Das in den Proben 21 bis 33 und 37 bis 40 enthaltene Cu-Pulver wird durch Zerkleinern von Cu-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 µm vor dem Zerkleinern in ein Pulver mit einer Blattform hergestellt. Ferner werden Cu-Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 2,0 µm in den Proben 34 bis 36 verwendet. Die Herstellungsbedingung jeder Probe ist die gleiche wie die in Ausführungsform 1, mit der Ausnahme des metallisierenden Schrittes.

[0145] Während die metallisierenden Bedingungen bei knapp unter 326°C für 10 Stunden in Ausführungsform 1 liegen, sind es knapp unter 326°C für 5 Stunden in dieser Ausführungsform.

[0146] Die Schnitte jedes der resultierenden dreischichtigen aufgeschichteten Produkte (Proben 21 bis 40) werden in der gleichen Weise wie in der Ausführungsform beobachtet.

[0147] Die Beobachtungsergebnisse der Proben 21 bis 26 sind die gleichen wie die von Probe 1, gezeigt in Fig. 3. Wie in der Zeichnung gezeigt, sind alle Proben 21 bis 26 frei von Fehlstellen und Rissen, sowohl in der Elektroden-schicht 2 als auch der keramischen Schicht 11, und Ablösen trat an ihrem Grenzabschnitt nicht auf. Daher kann ein hervorragender Verbindungszustand in allen Fällen erhalten werden.

[0148] Hierbei kann die folgende Beobachtung gemacht werden. In den Proben 21 bis 24 wird, während die insgesamt zugesetzte Menge von CuO-Pulver, Cu-Pulver und des zusammenwirkenden Materials, wie in Tabelle 2 gezeigt, bei 69 Masse-% fixiert wird (die Menge an Cu-Pulver wird durch einen numerischen Wert nach der Umrechnung in die CuO-Menge durch das Verhältnis der Molekülmasse dargestellt; im Folgenden das gleiche), die zugegebene Menge des zusammenwirkenden Materials im Bereich von 1 bis 8 Masse-% geändert. Mit anderen Worten, werden die zugegebenen Verhältnisse von CuO, Cu und des zusammenwirkenden Materials in einem weiten Bereich geändert. Ferner wird die zugegebene Menge des zusammenwirkenden Materials in den Proben 22, 25 und 26 bei 4 Masse-% fixiert, und die Gesamtmenge des CuO-Pulvers und des Cu-Pulvers wird in dem Bereich von 65 bis 69 Masse-%, wie in Tabelle 2 gezeigt, geändert. Wenn das zugegebene Verhältnis von CuO und Cu in einem derartig weiten Bereich geändert wird, können gute Ergebnisse erhalten werden.

[0149] Auf der anderen Seite enthalten die Proben 27 bis 30 dieser Ausführungsform das zusammenwirkende Material nicht in der gleichen Weise wie Proben 7 bis 10 (Ausführungsform 1), gezeigt in Fig. 4 bis 7. In diesem Fall entwickeln sich die Fehlstellen 81 und Risse 82 wahrscheinlicher.

[0150] Die Probe 28 stellt eine gute dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, obwohl sie nicht das zusammenwirkende Material in der gleichen Weise wie Probe 8 (Ausführungsform 1) enthält, gezeigt in Fig. 5, aber wenn der Gesamtgehalt von CuO und Cu sich von dieser Probe auch nur leicht ändert, treten Nachteile auf. Mit anderen Worten in dem Fall der Probe 27 entwickeln sich die Fehlstellen 81 in der Elektroden-schicht 2, wenn der Gesamtgehalt an CuO und Cu um nur 1 Masse-% sinkt (siehe Fig. 4). In der Probe 29 entwickeln sich in der keramischen Schicht die Risse 82, wenn der Gesamtgehalt von CuO und Cu um nur 1,5 Masse-% steigt (siehe Fig. 6). Wenn der Gesamtgehalt von CuO und Cu wie in Probe 30 um nur 4 Masse-% ansteigt, wird das Auftreten von Rissen 82 in der gleichen Weise wie in Fig. 7 bemerkenswerter.

[0151] Es kann durch Vergleich der Proben 21 bis 26 mit den Proben 27 bis 30 verstanden werden, dass gute dielektrische Vorrichtungen in Schichtbauweise erhalten werden können, selbst wenn die Änderung des Gesamtgehalts von CuO und Cu 4 Masse-% übersteigt, wenn das zusammenwirkende Material enthalten ist. Wenn jedoch das zusammenwirkende Material nicht enthalten ist, übt die Änderung des Gesamtgehalts von CuO und Cu um nur 1 Masse-% einen nachteiligen Einfluss aus.

[0152] Als Nächstes stellt die Probe 31 das Beispiel dar, in dem der Gesamtgehalt von CuO und Cu auf 50 Masse-% gesenkt ist und das zusammenwirkende Material nicht hinzugegeben wird. In diesem Fall ist ersichtlich, dass eine große Anzahl von Fehlstellen 81 in der gleichen Weise wie in dem in Fig. 8 (a) gezeigten Beispiel auftreten. Im Gegensatz dazu, stellt die Probe 32 das Beispiel dar, in dem der Gesamtgehalt von CuO und Cu 50 Masse-% ist und 6 Masse-% des zusammenwirkenden Materials enthalten ist. In diesem Fall wird, in der gleichen Weise wie in dem in Fig. 8(b) gezeigten Beispiel, die Stärke der Elektroden-schicht 2 kleiner als die Elektrode 2 ohne Zugabe des zusammenwirkenden Materials, so dass das Auftreten von Fehlstellen 81 weniger wird. Wenn der Gehalt des zusammenwirkenden Materials, wie in Probe 33, weiter erhöht wird, treten jedoch die Abschnitte 85, in denen die Elektroden-schicht 2 verschwindet, in der gleichen Weise auf, wie in dem in Fig. 9 gezeigten Beispiel.

[0153] Diese Ergebnisse stellen dar, dass das Problem nicht lediglich durch die Zugabe des zusammenwirkenden Materials gelöst werden kann.

[0154] Als Nächstes verwenden die Proben 34 bzw. 35 das Pastenmaterial, hergestellt durch Mischen von 3 Masse-% des zusammenwirkenden Materials, 19,5 Masse-% des organischen Bindemittels und des Harzes, 35 Masse-% des CuO-Pulvers (8  $\mu\text{m}$ ) und von 42,5 Masse-% des Cu-Pulvers (2  $\mu\text{m}$ ), berechnet als CuO, und des Pastenmaterials, hergestellt durch Mischen von 3 Masse-% des zusammenwirkenden Materials, 14,5 Masse-% des organischen Bindemittels und des Harzes, 40 Masse-% des CuO-Pulvers (8  $\mu\text{m}$ ) und von 42,5 Masse-% des Cu-Pulvers (2  $\mu\text{m}$ ), berechnet als CuO.

[0155] In der Probe 34 wurden in der gleichen Weise, wie in dem in Fig. 10 gezeigten Beispiel, keine großen Risse in der keramischen Schicht 11 beobachtet. Andererseits werden in der Probe 35 teilweise Risse 82 in der gleichen Weise wie in dem in Fig. 11 gezeigten Beispiel beobachtet. Es kann aus diesem Beispiel abgeschätzt werden, dass der Gesamtgehalt von CuO und Cu des Beispiels 34 nahe der Grenze des Gesamtgehalts an CuO und Cu ist, an dem die Bildung von Fehlstellen in den Elektrodenabschnitt sich zu dem Auftreten von Rissen in der keramischen Schicht verschiebt, wobei das in der Änderung des Unterschieds im Gesamtgehalt von CuO und Cu zu beobachten ist. In Probe 34 ist jedoch der Elektrodenabschnitt kontinuierlich und die Risse treten nicht in der keramischen Schicht auf, aber die Ablösung 83 entwickelt sich an der Grenze zwischen dem Elektrodenabschnitt und der keramischen Schicht, wie in Fig. 10 gezeigt.

[0156] In dem Fall des Elektrodenpastenmaterials der Probe 36, die durch Mischen von 17,5 Masse-% des organischen Bindemittels und des Harzes und 82,5 Masse-% des CuO-Pulvers und Cu-Pulvers in der Menge, berechnet als die Menge des CuO-Pulvers auf der Basis der relativen Molekülmasse, auch ohne das zusammenwirkende Material in der gleichen Weise wie das in der Fig. 12 gezeigte Beispiel, hergestellt wurde, trat eine stärkere Ablösung 83 auf.

[0157] Die Unterschiede von den Proben 21 bis 23 sind der Partikeldurchmesser von CuO und Cu und der eingestellte Gesamtgehalt an CuO und Cu. Da der Gesamtgehalt von CuO und Cu so eingestellt ist, um die Bildung von Fehlstellen in dem Elektrodenabschnitt und das Auftreten von Rissen in der keramischen Schicht zu verhindern, ist die Partikelgröße in dem Herstellungsverfahren dieser Ausführungsform bevorzugt niedriger als 8  $\mu\text{m}$ .

# DE 101 64 314 A 1

Tabelle 2

(Masse-%)

Proben-Nr.	Organisches Bindemittel und Harz	Cu-Pulver (numerischer Wert nach Umrechnung zu CuO)	CuO-Pulver	Zusammenwirkendes Material
21	31,0	31,0	30,0	8,0
22	31,0	33,0	32,0	4,0
23	31,0	36,0	30,0	3,0
24	31,0	37,0	31,0	1,0
25	29,0	34,0	33,0	4,0
26	27,0	38,0	31,0	4,0
27	36,0	34,0	30,0	--
28	35,0	36,0	29,0	--
29	33,5	34,5	32,0	--
30	31,0	34,0	35,0	--
31	50,0	25,0	25,0	--
32	44,0	25,0	25,0	6,0
33	40,0	25,0	25,0	10,0
34	19,5	42,5	35,0	3,0
35	14,5	42,5	40,0	3,0
36	17,5	42,5	40,0	--
37	45,0	20,0	20,0	15,0
38	55,0	11,0	19,0	15,0
39	35,0	20,0	20,0	25,0
40	31,0	37,5	31,0	0,5

## Ausführungsform 7

- [0158] In dieser Ausführungsform wird eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise unter Verwendung des Materials der Probe 34 der Ausführungsform 6 (Pastenmaterial hergestellt durch Mischen von 3 Masse-% zusammenwirkendes Material, 19,5 Masse-% des organischen Bindemittels und des Harzes und 77,5 Masse-% des CuO-Pulvers und Cu-Pulvers) in der gleichen Weise wie in Ausführungsform 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass nur der metallisierende Schritt weggelassen wurde.
- [0159] In der gleichen Weise wie in dem in Fig. 13 gezeigten Beispiel wird zwischen der Elektrodenschicht und der keramischen Schicht kein Ablösen beobachtet und die Fehlstellen der Elektrodenschicht sind um ein beträchtliches Maß begrenzt. Es kann von dem Ergebnis dieser Ausführungsform geschlossen werden, dass das Problem des Ablöses, welches aus dem Unterschied des Partikeldurchmessers resultiert, in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren gelöst werden kann.
- [0160] Jedoch kann abgeschätzt werden, dass die Elektrodenschicht nicht in einer flachen Form hergestellt werden kann, wenn der Partikeldurchmesser viel größer als die Stärke der Elektrodenschicht ist. Daher wird es ausreichend sein, dass, als die begrenzende Bedingung des Partikeldurchmessers, der Partikeldurchmesser nicht viel größer als die beachtete Elektrodenschicht ist.

[0161] Die Ablösung in den Proben 34, 35 und 36 tritt vermutlich auf, da die spezifische Oberfläche des Elektrodenmaterials absinkt, obwohl die Reaktionsausgangstemperatur zwischen dem Elektrodenabschnitt und der keramischen Schicht in der gleichen Weise wie in den Technologien des Standes der Technik niedrig verbleibt, und die Förderung der Reaktion auf der gesamten Oberfläche zwischen der keramischen Schicht und der Elektroden-schicht (insbesondere der nicht bedruckten Grenzoberfläche) verlangsamt ist. Daher ist es möglich, ein Verfahren zu verwenden, das vorher den Grenzabschnitt zwischen der keramischen Schicht mit einem niedrigen Sinterverhalten und das Elektrodenmaterial in einen einfach zu verbindenden Zustand bringt und die Eigenschaften des Elektrodenmaterials mit hoher Leitfähigkeit und einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit nutzt, um Ablösen zu verhindern. Wenn z. B. das Elektrodenmaterial vorher auf beide Seiten der keramischen Schicht gedruckt und aufgeschichtet wird, und danach Entfetten, Metallisieren und Backen durchgeführt werden, sind es die aufgedruckten Elektrodenmaterialien, die in wechselseitigem Kontakt zum Zeitpunkt des Aufschichtens kommen, und die Reaktion schreitet zum Zeitpunkt des Erwärmens rasch voran. Auf der anderen Seite ist eine Seite des Grenzabschnittes zwischen dem Elektrodenmaterial und der keramischen Schicht relativ einfach zu verbinden, da Entfetten, Metallisieren und Backen durchgeführt werden, während der Kontaktzustand zum Zeitpunkt des Druckens derartig erhalten wird.

#### Ausführungsform 8

[0162] Diese Ausführungsform löst die Probleme (Auftreten von Fehlstellen und Ablösen) durch Verwendung der Zusammensetzung des Pastenmaterials, welches sowohl Elektroden-schichten als auch keramische Schichten nicht ohne Fehlstellen und Ablösen bei der Ausführungsform 6 bilden kann, durch mehrmaliges Durchführen des Druckens.

[0163] Das Basismaterial besteht aus 45 Masse-% des organischen Bindemittels und des Harzes, 40 Masse-% von CuO und Cu und 15 Masse-% des zusammenwirkenden Materials (Probe 37).

[0164] In den Ausführungsformen 6 und 7 wird das Trocknen bei 80°C für 10 Minuten nach dem Drucken durchgeführt. In dieser Ausführungsform wird, nachdem das Trocknen bei 80°C für 10 Minuten durchgeführt wurde, das Elektrodenpastenmaterial nochmals aufgetragen und das Trocknen bei 100°C für 20 Minuten durchgeführt. Die nachfolgenden Verfahrensschritte sind die gleichen wie jene der Ausführungsformen 5 und 6.

[0165] Im Ergebnis kann diese Ausführungsform eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise erhalten, welche in der gleichen Weise wie die in Fig. 3 gezeigte Probe 1 frei von Fehlstellen und Ablösen sowohl in der Elektroden-schicht als auch in der keramischen Schicht ist.

[0166] In den Proben 38 und 39, wobei jede die im Folgenden aufgelistete Zusammensetzung hat, wurde das Aufbringen des Pastenmaterials und das Trocknen mehrmals in der gleichen Weise wie in Probe 37 durchgeführt, aber das Auftreten von Fehlstellen in der Elektroden-schicht oder das Verschwinden der Elektroden-schicht (Unterbrechung; das gleiche wie in Fig. 9) kann nicht verhindert werden.

#### Probe 38

Organisches Bindemittel und Harz: 55 Masse-%,  
CuO und Cu: 30 Masse-%,  
zusammenwirkendes Material: 15 Masse-%.

#### Probe 39

Organisches Bindemittel und Harz: 35 Masse-%,  
CuO und Cu: 40 Masse-%,  
zusammenwirkendes Material: 25 Masse-%.

[0167] Im Vergleich mit der Probe 37 hat die Probe 38 niedrigere Cu- und CuO-Gehalte, d. h. 30 Masse-% im Vergleich zu 40 Masse-% des vorhergehenden. Mit anderen Worten ist die untere Grenze des Cu- und CuO-Gehalts 30 bis 40 Masse-%.

[0168] Im Vergleich mit der Probe 37 hat die Probe 39 einen höheren Gehalt des zusammenwirkenden Materials, d. h. 25 Masse-% im Vergleich zu 15 Masse-% des vorhergehenden. Mit anderen Worten ist die obere Grenze des zusammenwirkenden Materials 15 bis 25 Masse-%.

#### Ausführungsform 9

[0169] In dieser Ausführungsform wird der Schnitt der Probe 40, gezeigt in Tabelle 2, in der gleichen Weise wie in Ausführungsform 6 beobachtet. In der Probe 40 wird das Gesamtgewicht an CuO-Pulver, Cu-Pulver und des zusammenwirkenden Materials, in der gleichen Weise wie bei den Proben 21 bis 24 in Ausführungsform 6 bei 69 Masse-% konstant gehalten, und der Gehalt an CuO-Pulver und Cu-Pulver wird auf 68,5 Masse-% und der des zusammenwirkenden Materials auf 0,5 Masse-% festgesetzt. Als ein Ergebnis der Beobachtung des Schnitts dieser Probe 40, sind die Größe und Anzahl der Risse die gleichen wie die der Probe 10, wie in Fig. 7 gezeigt. Mit anderen Worten, auch wenn sowohl CuO-Pulver und Cu-Pulver enthalten sind, kann die verbessernde Wirkung, wenn etwa 0,5 Masse-% des zusammenwirkenden Materials hinzugegeben werden, nicht erkannt werden. Es ist daher bevorzugt, wenigstens 0,5 Masse-% des zusammenwirkenden Materials hinzuzugeben.

[0170] Diese Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, frei von Ablösen einer Elektroden-schicht und einer keramischen Schicht, und von Fehlstellen sowohl in der Elektroden-schicht als auch in der keramischen Schicht, und ein Elektrodenpastenmaterial zur Verfügung. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein Elektrodenpastenmaterial zum Aufbau von Elektroden-schichten einer dielektrischen Vorrichtung in



Schichtbauweise, hergestellt durch wenigstens die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten 11, welche ein Bleielement als Elementarbestandteil enthalten, und einer Elektroden-schicht 2, und Entfetten und Backen des Laminats, wobei das Elektrodenpastenmaterial CuO als einen Hauptbestandteil eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches wenigstens aus einer Sorte der die keramische Schicht 11 bildenden Hauptbestandteile besteht, enthält.

#### Patentansprüche

1. Elektrodenpastenmaterial zum Bilden von Elektroden-schichten einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, hergestellt durch wenigstens die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten, welche Blei als ein Elementarbestandteil enthalten, und der Elektroden-schichten, und Entfetten und Backen des Laminats, wobei das Elektrodenpastenmaterial CuO als einen Hauptbestandteil eines Ausgangsmaterials eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material enthält, welches wenigstens aus einer Sorte der die keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile besteht.
2. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 1, wobei das zusammenwirkende Material im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die keramische Schicht hat.
3. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 1, wobei der Gehalt an CuO höher als 30 Masse-%, aber niedriger als 82,5 Masse-% ist, und der Gehalt des zusammenwirkenden Materials höher als 0,5 Masse-%, aber niedriger als 25 Masse-% ist.
4. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 3, wobei der Gehalt an CuO nicht niedriger als 40 Masse-%, aber nicht höher als 77,5 Masse-% ist.
5. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 3, wobei der Gehalt des zusammenwirkenden Materials nicht niedriger als 1 Masse-%, aber nicht höher als 15 Masse-% ist.
6. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise durch wenigstens die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten, welche ein Bleielement als einen Elementarbestandteil enthalten, und von Elektroden-schichten, und Entfetten und Backen des Laminats, umfassend:  
Herstellen von Grünblättern, erhalten durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform, und eines Elektrodenpastenmaterials, welches CuO als einen Hauptbestandteil eines Ausgangsmaterials eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches wenigstens aus einer Sorte der die keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile besteht, enthält;  
Aufbringen des Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen der Mehrzahl der Grünblätter; und Aufschichten der Grünblätter und dann Durchführen von Entfetten und Backen.
7. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 6, wobei das Aufbringen des Elektrodenpastenmaterials auf beiden Oberflächen der Grünblätter erfolgt, und das Elektrodenpastenmaterial im Aufschichtungsschritt in wechselseitigen Kontakt gebracht wird.
8. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 7, wobei eine Metallfolie mit elektrischer Leitfähigkeit zwischen die Elektrodenpastenmaterialien eingefügt wird.
9. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 6, wobei das zusammenwirkende Material im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die keramische Schicht hat.
10. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 6, wobei der CuO-Gehalt höher als 30 Masse-%, aber geringer als 82,5 Masse-% ist, und der Gehalt des zusammenwirkenden Materials höher als 0,5 Masse-%, aber niedriger als 25 Masse-% ist.
11. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 10, wobei der Gehalt an CuO nicht niedriger als 40 Masse-%, aber nicht höher als 77,5 Masse-% ist.
12. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 10, wobei der Gehalt des zusammenwirkenden Materials nicht niedriger als 1 Masse-%, aber nicht höher als 15 Masse-% ist.
13. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 6, wobei das keramische Material hauptsächlich aus einem Oxid mit einer Perovskitstruktur vom  $Pb(Zr, Ti)O_3$ -Typ besteht.
14. Elektrodenpastenmaterial zur Bildung von Elektroden-schichten einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, hergestellt wenigstens durch die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten, welche ein Bleielement als einen Elementarbestandteil enthalten und von Elektroden-schichten, und Entfetten und Backen des Laminats, wobei das Elektrodenpastenmaterial CuO und Cu als Hauptbestandteile eines Ausgangsmaterials eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches wenigstens aus einer Sorte der die keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile besteht, enthält.
15. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 14, wobei das zusammenwirkende Material im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die keramische Schicht hat.
16. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 14, wobei der Gesamtgehalt von CuO und Cu höher als 30 Masse-%, aber niedriger als 82,5 Masse-%, berechnet auf CuO, ausgedrückt als das Verhältnis der Molekülmasse, ist, und der Gehalt des zusammenwirkenden Materials höher als 0,5 Masse-%, aber niedriger als 25 Masse-% ist.
17. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 16, wobei der Gesamtgehalt an CuO und Cu nicht niedriger als 40 Masse-%, aber nicht höher als 77,5 Masse-% ist, berechnet auf CuO, ausgedrückt als das Verhältnis der Molekülmasse.
18. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 16, wobei der Gehalt des zusammenwirkenden Materials nicht niedriger als 1 Masse-%, aber nicht höher als 15 Masse-% ist.
19. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, durch wenigstens die Schritte des alternierenden Aufschichtens keramischer Schichten, welche ein Bleielement als einen Elementarbestandteil enthalten, und von Elektroden-schichten, und Entfetten und Backen des Laminats, umfassend:  
Herstellen von Grünblättern, welche durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform erhalten werden,

und eines Elektrodenpastenmaterials, welches CuO und Cu als einen Hauptbestandteil eines Ausgangsmaterials eines elektrisch-leitfähigen Materials, ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein zusammenwirkendes Material, welches wenigstens aus einer Sorte der die keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile besteht, enthält; Aufbringen des Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen der Mehrzahl der Grünblätter; und Aufschichten der Grünblätter und dann Durchführen von Entfetten und Backen.

20. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 19, wobei das Aufbringen des Elektrodenpastenmaterials auf beiden Oberflächen der Grünblätter erfolgt, und das Elektrodenpastenmaterial in dem Aufschichtungsschritt in wechselseitigen Kontakt gebracht wird.

21. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 20, wobei eine Metallfolie mit elektrischer Leitfähigkeit zwischen die Elektrodenpastenmaterialien eingefügt wird.

22. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 19, wobei das zusammenwirkende Material im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die keramische Schicht hat.

23. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 19, wobei der Gesamtgehalt an CuO und Cu höher als 30 Masse-%, aber niedriger als 82,5 Masse-%, berechnet auf CuO, ausgedrückt als das Verhältnis der Molekülmasse, ist, und

der Gehalt des zusammenwirkenden Materials höher als 0,5 Masse-%, aber niedriger als 25 Masse-% ist.

24. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 23, wobei der Gesamtgehalt an CuO und Cu nicht niedriger als 40 Masse-%, aber nicht höher als 77,5 Masse-% ist, berechnet auf CuO, ausgedrückt als das Verhältnis der Molekülmasse.

25. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 23, wobei der Gehalt des zusammenwirkenden Materials nicht niedriger als 1 Masse-%, aber nicht höher als 15 Masse-% ist.

26. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 19, wobei die keramische Schicht hauptsächlich aus einem Oxid mit einer Perovskitstruktur vom  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -Typ besteht.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

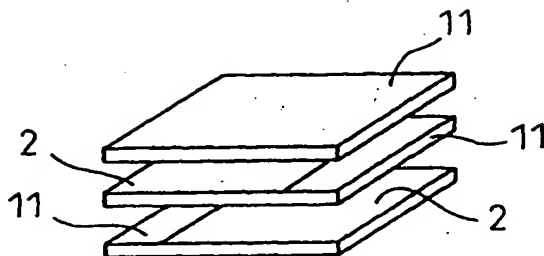


Fig. 2

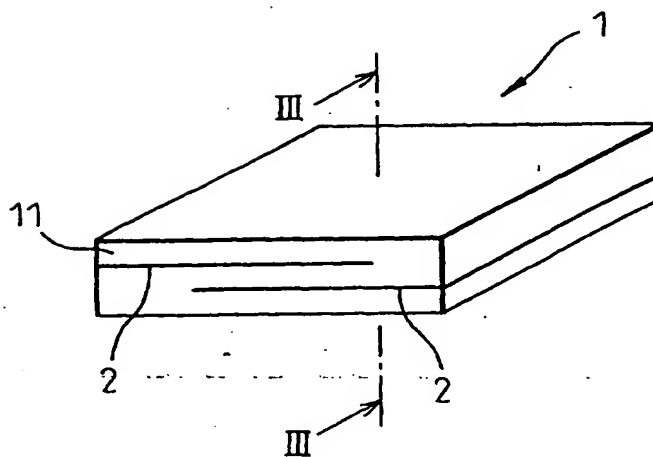


Fig.3

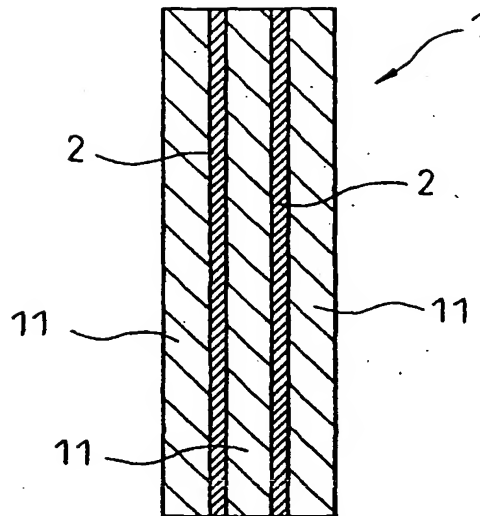


Fig.4

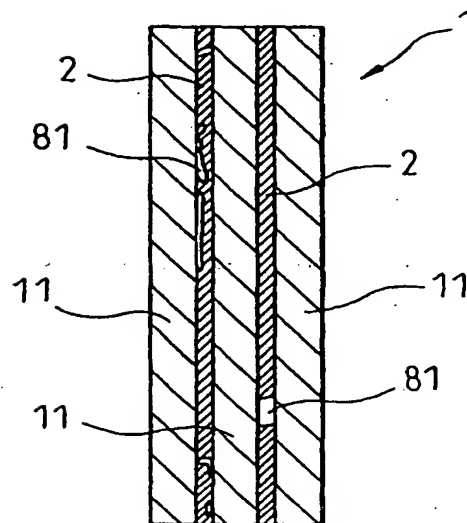


Fig. 5

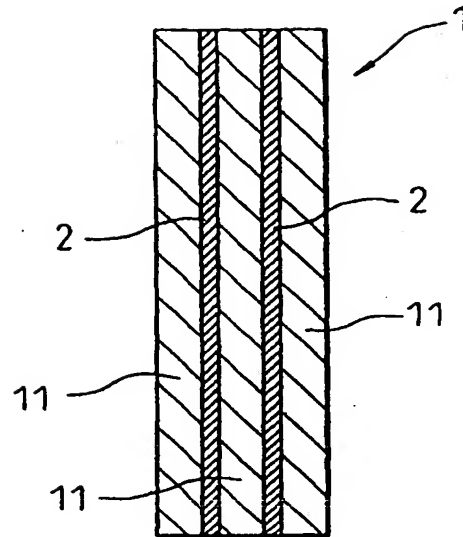


Fig. 6

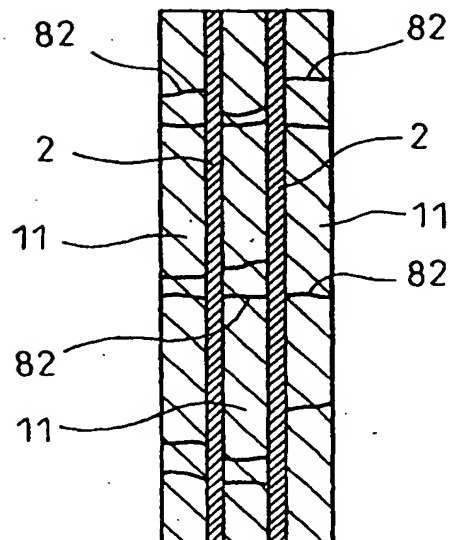


Fig. 7

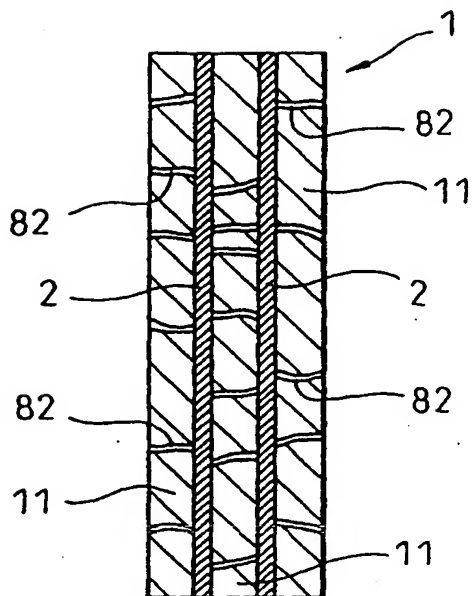


Fig. 8(a)

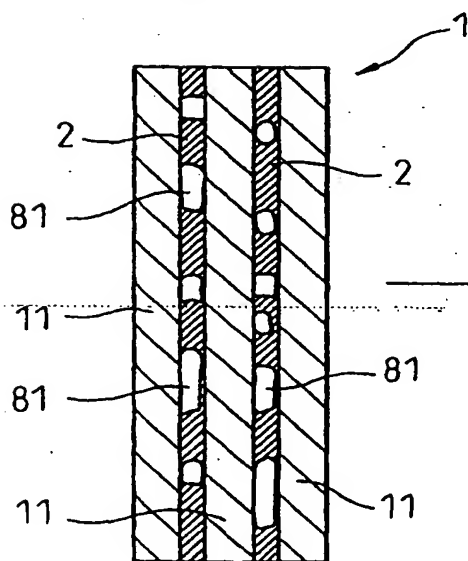


Fig. 8(b)

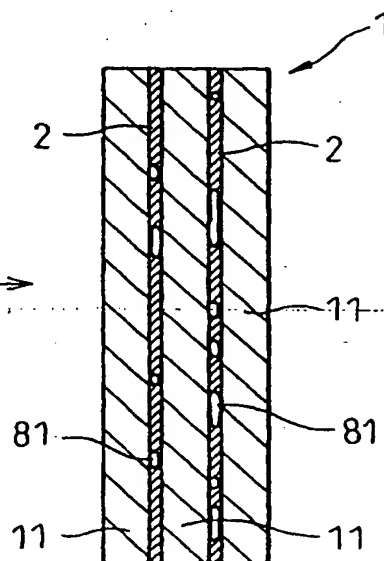


Fig.9

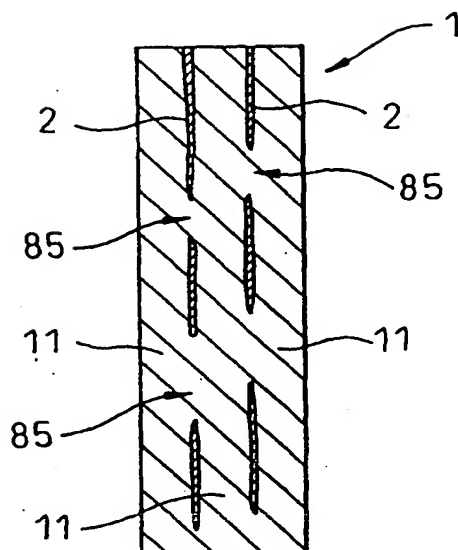


Fig.10

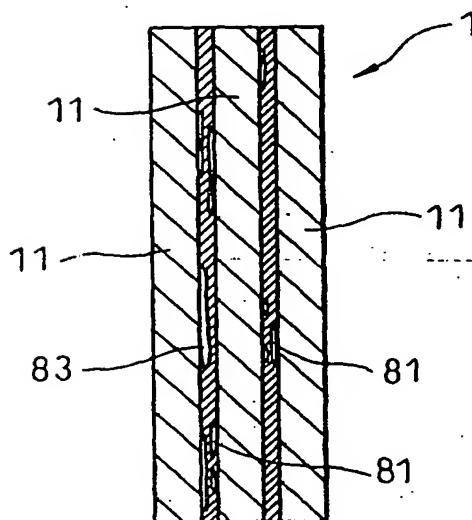




Fig.11

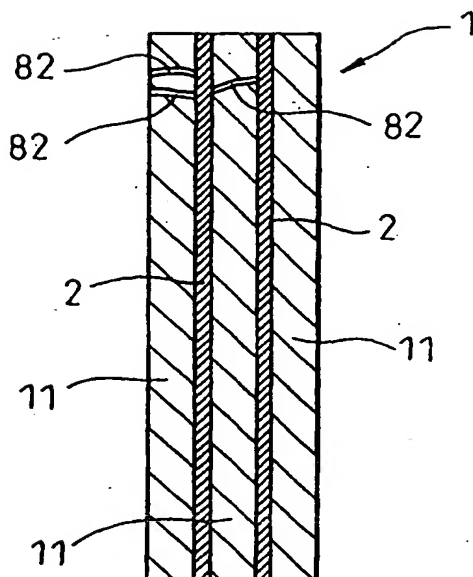


Fig.12

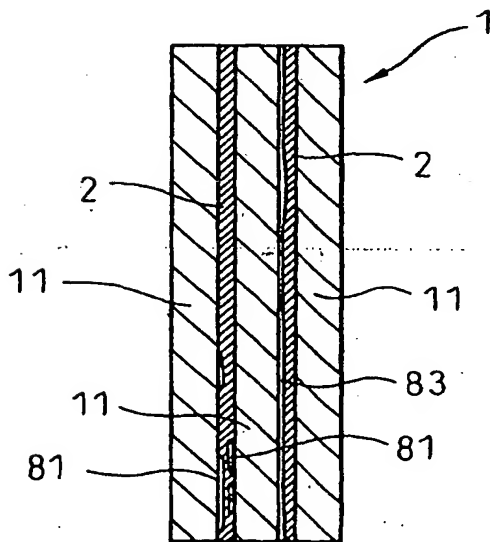


Fig.13

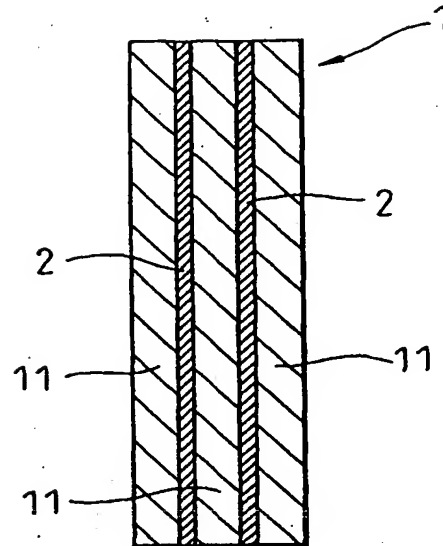
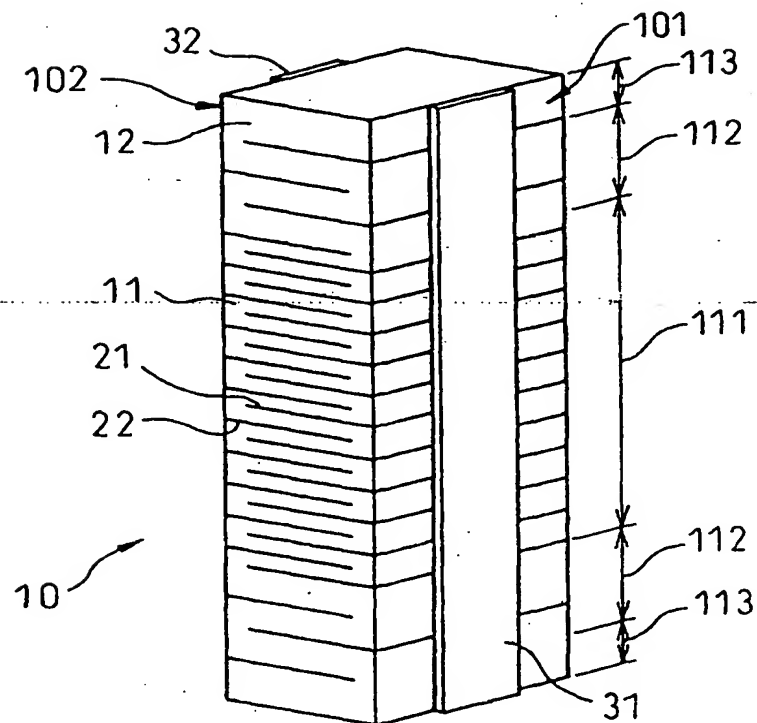


Fig.14



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**